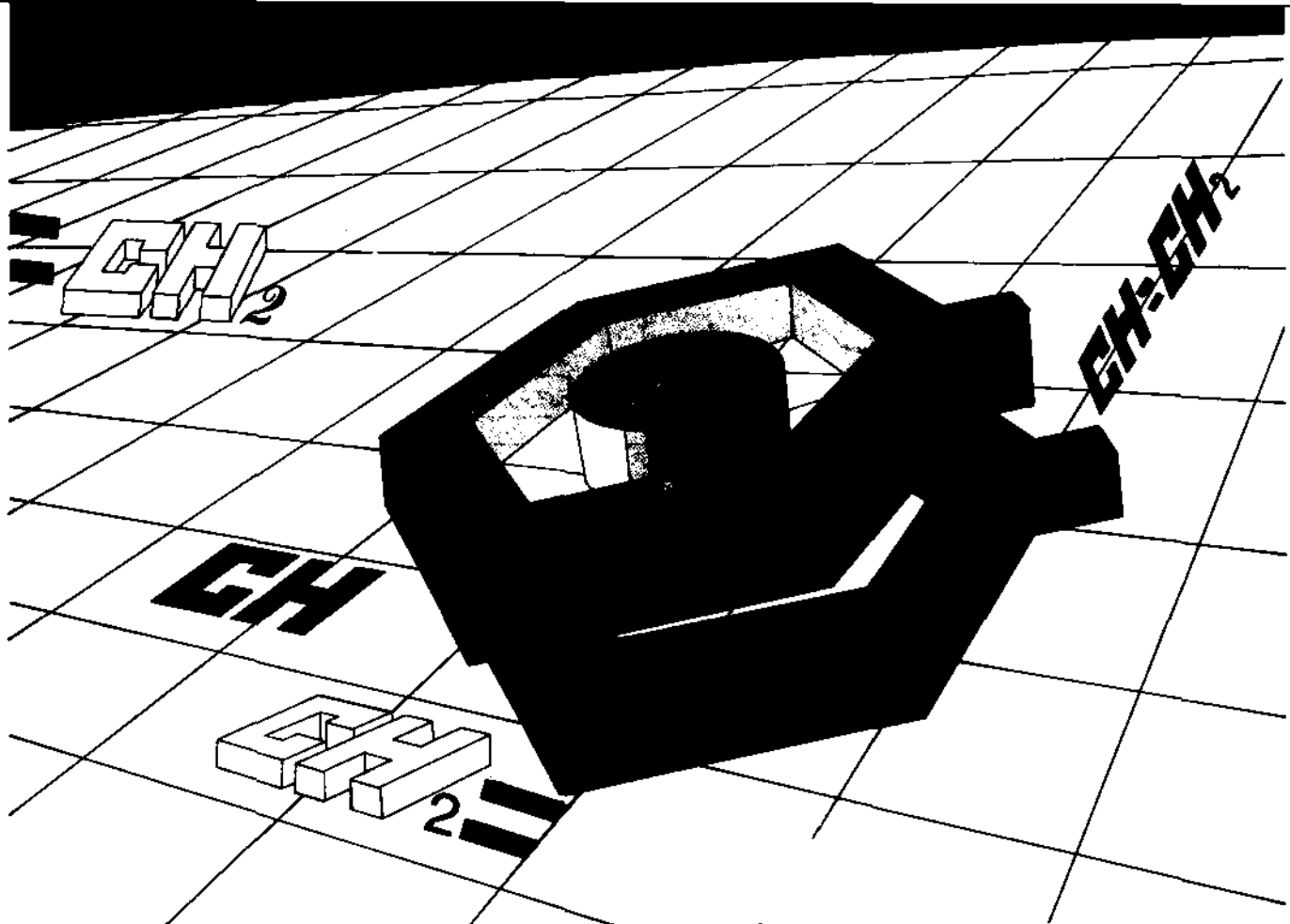


استیرن (۴)

Styrene (4)

تألیف: دکتر حسن دبیری اصفهانی

واژه‌های کلیدی:

استیرن ــ استیلین ــ تولوئن ــ اتیلن ــ تولید

چکیده

در این مقاله تولید استیرن از تولوئن و اتیلن از طریق ماده واسطهٔ استیلین شرح داده می‌شود. این روش نسبت به روش تولید استیرن از بنزن و اتیلن از طریق ماده واسطهٔ اتیل بنزن به دلیل قیمت کمتر تولوئن نسبت به بنزن در سالهای اخیر و همچنین مصرف کمتر اتیلن مزیت دارد ضمناً نوع کاتالیزور، شرایط راکتور و تولید استیرن در آزمایشگاه و در صنعت به روش فوق از مهمترین مطالبی هستند که مورد بررسی قرار می‌گیرند.

مقدمه

در سه مقاله قبلی تاریخچه، خواص، میزان تولید و مصرف، کاربردها، روشهای تولید به طور اعم و روش تولید استیرن با استفاده از اتیل بنزن بطور اخص مورد بحث قرار گرفت. تولید استیرن با استفاده از تولوئن و اتیلن، با توجه به وفور این دو ماده در سالهای اخیر، نظر دانشمندان و پژوهشگران را بخود جلب کرده است و لذا در این مقاله سعی شده این روش مورد مطالعه و مداقه قرار گیرد.

Key Words:

Styrene; Stilbene; Toluene; Ethy lene; Production

شرح روش

پژوهشگران [1] نشان داده‌اند که از اکسایش تولوئن و اتیلن در حضور کاتالیزور می‌توان استیرن تولید کرد:

$$2C_6H_5CH_3 + O_2 + C_2H_4 \longrightarrow 2C_6H_5CH = CH_2 + 2H_2O \quad (۱)$$

با توجه به واکنش (۱) مشاهده می‌شود که برای تولید یک مول استیرن، یک مول تولوئن و نیم‌مول اتیلن مورد نیاز است. در صورتی که برای تولید استیرن از طریق اتیل‌بنزن یک مول بنزن و یک مول اتیلن مصرف می‌شود. این موضوع و ارزانی تولوئن در سالهای اخیر نسبت به بنزن سبب شده است که تولید استیرن از طریق اکسایش تولوئن نیز مورد توجه صاحبان صنایع قرار گیرد.

تولید استیرن با استفاده از روش پیش گفته شامل دو مرحلهٔ کاملاً متمایز از قرار زیر می‌باشد:

در مرحله اول تولوئن به کمک یک اکسنده اکسید می‌شود و یک ماده واسطه به نام استیلبن (*Stilbene*) به وجود می‌آید:

$$2C_6H_5CH_3 + O_2 \longrightarrow C_6H_5CH = CHC_6H_5 + 2H_2O \quad (۲)$$

در مرحله دوم استیلبن در حضور کاتالیزور و گرما با اتیلن ترکیب می‌شود و استیرن تولید می‌کند.

$$C_6H_5CH = CHC_6H_5 + C_2H_4 \longrightarrow 2C_6H_5CH = CH_2 \quad (۳)$$

شرح هر یک از مراحل پیش‌گفته در زیر ارائه شده است.

مرحله اول ــ تولید استیلبن از طریق اکسایش تولوئن

برای اکسایش تولوئن و یا هیدروژن‌گیری از آن یک اکسنده مورد نیاز است. تجربیات آزمایشگاهی [2] نشان داده است که اکسیدهای فلزی مانند سرب اکسید، کادمیم اکسید و یا بیسموت اکسید که بر پایه سیلیکا ــ آلومینا ساخته شده باشند و یا بطور خالص می‌توانند اکسیژن لازم جهت عمل اکسایش تولوئن را به شرح زیر تأمین کنند:

$$2C_6H_5CH_3 + 2PbO \longrightarrow C_6H_5CH = CHC_6H_5 + 2Pb + 2H_2O \quad (۴)$$

$$C_6H_5CH_3 + 3PbO \longrightarrow CO_2 + H_2O + C_6H_6 + 3Pb \quad (۵)$$

$$C_6H_5CH_3 + 18PbO \longrightarrow 7CO_2 + 4H_2O + 18Pb \quad (۶)$$

$$2C_6H_5CH_3 + PbO \longrightarrow C_6H_5CH_2 - CH_2C_6H_5 + H_2O + Pb \quad (۷)$$

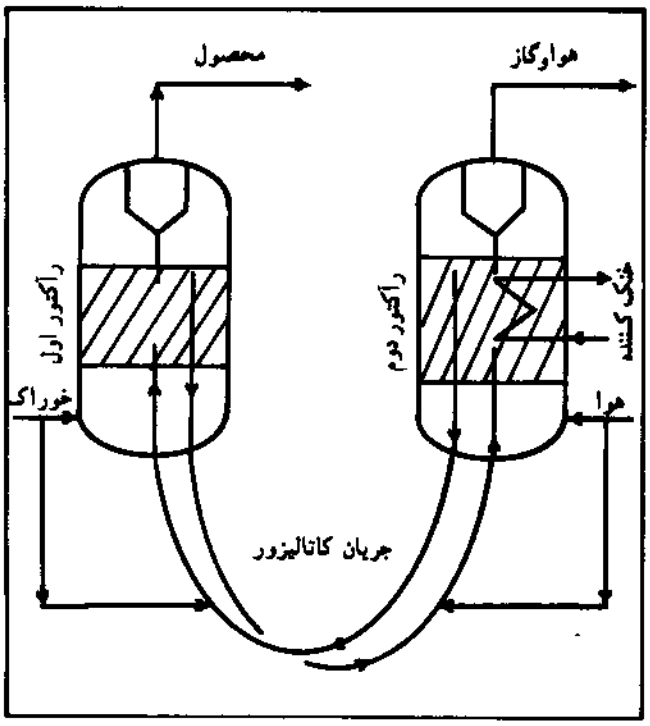
$$2C_6H_5CH_3 + 6PbO \longrightarrow C_6H_5 - CO - C_6H_5 + CO_2 + 6Pb \quad (۸)$$

در این مرحله تولوئن همراه با یک رقیق کننده مانند نیتروژن و یا بخار آب به رآکتوری فرستاده می‌شود که حاوی کاتالیزور با دمای ۵۴۰ ــ ۶۵۰°C و فشار یک آتمسفر است. در این شرایط حدود ۳۰ ــ ۴۰ درصد تولوئن در هر گذر به استیلبن، بنزن، انیدرید کربنیک و ناخالصیها تبدیل می‌شود. درصد استیلبن در این مخلوط حدود ۶۰ ــ ۷۰ درصد است.

با توجه به واکنشهای فوق به چهار مسئله به شرح زیر باید دقت کرد:

۱ ــ کاهش سرب: همانطوریکه در واکنشهای (۴) الی (۸) ملاحظه می‌شود سرب اکسید در عمل کاهش یافته و به سرب تبدیل می‌شود. در صورتیکه سرب به وجود آمده دوباره اکسید نشود عمل اکسیژن دهی قطع و در نتیجه واکنشهای مذکور کاملاً متوقف می‌شود. یک راه برای اکسایش سرب و حفظ تداوم جریان تولید این است که مطابق شکل (۱) از دو رآکتور با بستر سیال (*Fluidized bed*) استفاده شود، به طوری که در رآکتور اول اکسایش تولوئن به کمک سرب اکسید و در رآکتور دوم اکسایش سرب به کمک هوا مطابق با واکنش (۹) در دمای 500°C و فشار یک آتمسفر صورت پذیرد. در این روش از مخلوطی از ۹۰ درصد *Pbo* و ۱۰ درصد Pb_3o_4 بر پایه سیلیکا ــ آلومینا بعنوان کاتالیزور استفاده شده است.

$$2Pb + O_2 \longrightarrow 2PbO + Q \quad (۹)$$



شکل (۱) جریان مواد و جریان کاتالیزور در دو رآکتور با بستر سیال

۲ ــ محصول فرعی: چنانچه از واکنش (۵) استنباط می‌شود حدود ۲۰ ــ ۲۵ درصد مولی بنزن نیز در رآکتور اول تولید می‌شود که بعنوان یک محصول فرعی از مخلوط جدا شده و به فروش می‌رسد. بنزن پس از اینکه گاز انیدرید کربنیک از محصولات خروجی از رآکتور اول جدا شد به کمک یک برج تقطیر در فشار اتمسفر بازیابی می‌شود.

۳ ــ ناخالصیها: همانطوریکه از واکنشهای (۷) و (۸) مشهود است مقداری ناخالصی مانند بی‌بنزیل (*Bibenzyl*) و بنزوفنون (*Benzophenone*) در رآکتور اول تولید می‌شود که باید با استفاده از عملیات شیمیائی و یا فیزیکی جدا شود.

۴ ــ سیس وترانس استیلبن: استیلبن به دست آمده در رآکتور اول شامل ۱۰ درصد سیس ــ استیلبن و ۹۰ درصد ترانس ــ استیلبن است که با توجه به اختلاف نقطه جوش و نقطه انجماد این دو ماده می‌توان آنها را از یکدیگر به ترتیب به کمک تقطیر و یا تبلور جدا کرد. سیس‌ـاستیلبن دوباره به رآکتور اول برگردانیده می‌شود و از ترانس ــ استیلبن برای تهیه استیرن در مرحلهٔ دوم استفاده می‌شود.

مرحله دوم ــ تولید استیرن از طریق ترکیب استیلبن با اتیلن

در این مرحله استیلبن تولید شده در مرحله اول در حضور کاتالیزور و گرما مطابق با واکنش (۱۰) با اتیلن ترکیب شده و تولید استیرن می‌کند. بهترین کاتالیزور برای این واکنش مخلوطی از تنگستنیوم اکسید (WO_3) و پتاسیم اکسید (K_2O) بر پایه سیلیکا ــ آلومنیا می‌باشد. دما و فشار لازم برای واکنش (۱۰)

$$C_6H_5CH=CHC_6H_5 + C_2H_4 \longrightarrow 2C_6H_5CH=CH_2 \qquad (10)$$

به ترتیب ۳۵۰ ــ ۵۰۰°C و یک اتمسفر است. افزایش نسبت مولی اتیلن به استیلبن در خوراک ورودی به رآکتور سبب افزایش گزینش‌پذیری (*Selectivity*) استیرن به میزان ۹۰ درصد و تبدیل (*Conversion*) استیلبن به میزان ۷۰ درصد می‌شود.

تولید آزمایشگاهی استیرن با استفاده از تولوئن و اتیلن

استیرن از طریق اکسایش تولوئن و ترکیب مادهٔ بدست آمده (استیلبن) با اتیلن در حضور کاتالیزور در آزمایشگاه و در مقیاس پیلوت با موفقیت انجام گرفته است. نتایج این پژوهشها در جدول شماره (۱) خلاصه شده است. چنانچه در این جدول مشاهده می‌شود در آزمایش اول تولوئن همراه با بخار آب به نسبت مولی ۱ به ۲ از روی یک بستر ثابت کاتالیزور از نوع PbO روی پایه آلومینا ــ منیزیم به مدت یک دقیقه عبور داده شده است. رآکتور از جنس فولاد ضد زنگ (*stainless steel316*) و به ابعاد mm ۳۰ × ۱۰ می‌باشد. از اطلاعات بدست آمده از این پژوهشها برای طراحی واحد تولید استیلبن می‌توان استفاده کرد.

در آزمایش دوم سعی شده است که به طور متناوب تولوئن و هوا در سطوح مختلف رآکتوری به ابعاد mm ۵۳۵ × ۳۸ برای مدت ۱۴۹ ساعت تزریق شود تا بدین ترتیب اکسایش سرب در دمای °C ۵۹۵ و فشار یک اتمسفر نیز صورت گیرد.

در آزمایش سوم سعی شده بهترین شرایط برای تبدیل استیلبن به استیرن به دست آید. در این آزمایش از یک رآکتور ضدزنگ به ابعاد mm ۷۶۰ × ۱۲ استفاده شده است که در آن کاتالیزوری شامل ۲۰ درصد تنگستنیوم اکسید (WO_3) و ۰/۷۵ درصد پتاسیم اکسید (K_2O) و ۷۹/۲۵ درصد سیلیکا ــ آلومینا قرار دارد. درصد تبدیل ترانس ــ استیلبن به استیرن در این واکنش در دمای °C ۴۹۵ و فشار یک اتمسفر حدود ۷۴ درصد است. اطلاعات به دست آمده از این آزمایش برای طراحی واحد تولید استیرن از ترانس ــ استیلبن مورد استفاده قرار گرفته است.

تولید صنعتی استیرن با استفاده از تولوئن و اتیلن

همان‌طور که قبلاً اشاره شد می‌توان در صنعت استیرن را از اکسایش تولوئن و سپس ترکیب ماده به دست آمده (استیلبن) با اتیلن، در دو مرحله به شرح زیر، تولید کرد [3]:

در مرحله اول استیلبن با توجه به شکل شماره (۲) بدین ترتیب تولید می‌شود که تولوئن تازه و تولوئن برگشتی در یک مبدل حرارتی توسط گازهای خروجی از رآکتور تا دمای °C ۴۸۰ گرم می‌شود و پس از اختلاط با بخار آب با فشار ۳/۵ اتمسفر، به نسبت ۱ به ۲ وارد رآکتور می‌گردد. رآکتور حاوی بستری سیال از کاتالیزور شامل اکسیدهای سرب (۹۰ درصد PbO و ۱۰ درصد Pb_2O) بر پایه سیلیکا ــ منیزیم است. این کاتالیزور درحین عمل کاهش می‌یابد و باید دوباره اکسید شود. برای این کار از هوای داغ در داخل رآکتوری در جوار رآکتور پیش گفته استفاده می‌شود. محصول خروجی از رآکتور با دمای °C ۶۰۰ حاوی ۳۸ درصد تولوئن، ۳۱ درصد بخار آب، ۴/۸ درصد وزنی انیدرید کربنیک، ۶ درصد بنزن، ۰/۷۵ درصد ناخالصی، ۰/۴۵ درصد پی بنزیل، ۱/۹ درصد سیس ــ استیلبن و ۱۷/۳ درصد ترانس ــ استیلبن سرد شده است و پس از جداسازی گازها، و بخشی از ناخالصیها و آب شامل ۵۹ درصد تولوئن، ۰/۲۵ درصد بخار آب، ۹/۳ درصد بنزن، ۳ درصد سیس ــ استیلبن، ۲۷ درصد ترانس ــ استیلبن و ۱/۵ درصد ناخالصی است که وارد برج جداسازی بنزن می‌شود. بنزن با خلوص ۹۹/۵ درصد وزنی به عنوان یک محصول جانبی از مخلوط پیش گفته جدا شده و مخلوط باقیمانده به برج جذب ناخالصیها به کمک آلومینای فعال وارد می‌شود. مخلوط پس از خروج از این برج شامل ۶۶ درصد تولوئن، ۰/۲ درصد بنزن، ۰/۵ درصد ناخالصی، ۳/۳ درصد سیس ــ استیلبن و ۳۰ درصد ترانس ــ استیلبن است که وارد برج جداسازی تولوئن می‌شود. تولوئن جداشده با خلوص ۹۹/۵ درصد وزنی به رآکتور برگشت داده می‌شود و مخلوط استیلبن‌ها برای تفکیک به برج جداسازی سیس ــ استیلبن از ترانس ــ استیلبن

وارد می‌شود. سیس ــ استیلبن به رآکتور منتقل و ترانس ــ استیلبن با خلوص ۹۹/۹۵ درصد وزنی در مخزنی انبار می‌شود. این مخزن باید به کمک بخار آب در دمای حدود ۲۳۰°C نگاهداری شود تا از انجماد ترانس ــ استیلبن جلوگیری گردد.

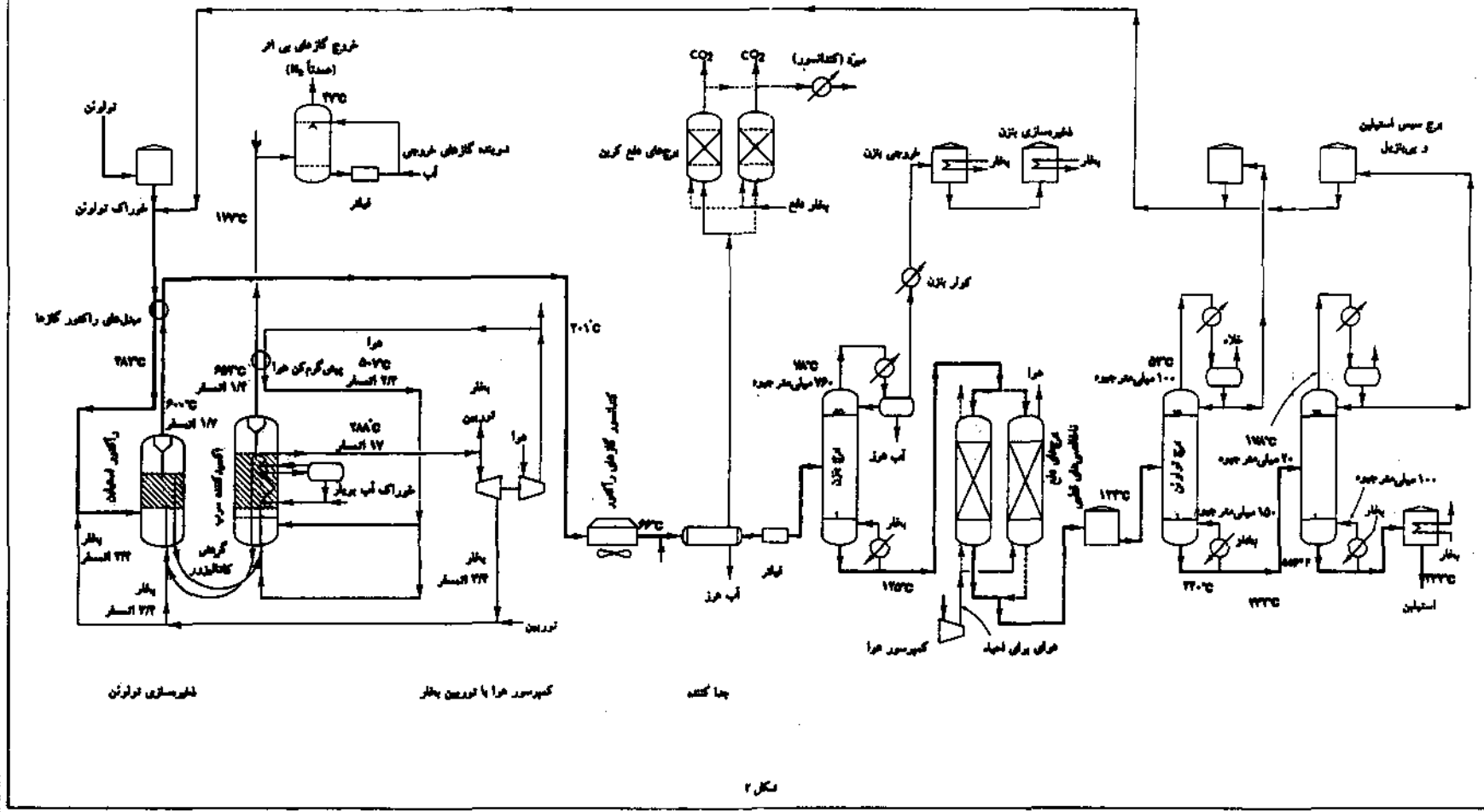
در مرحله دوم استیرن با توجه به شکل شماره (۳) بدین ترتیب تولید می‌شود که اتیلن تازه و اتیلن برگشتی با گازهای خروجی از رآکتور تا ۴۴۰°C گرم شده و پس از مخلوط شدن با ترانس ــ استیلبن دمای آن در کوره‌ای تا ۵۲۰°C بالا می‌رود و به رآکتور وارد می‌شود. در این رآکتور اتیلن با ترانس ــ استیلبن در حضور بستری سیال از کاتالیزور شامل ۲۰ درصد تنگستنیوم اکسید (WO_3)، ۰/۷۵ درصد پتاسیم اکسید (K_2O) و ۷۹/۲۵ درصد سیلیکا ــ آلومینا ترکیب شده و محصول شامل ۴۸/۸ درصد استیرن، ۱۴/۳ درصد ترانس ــ استیلبن، ۳۶/۲ درصد اتیلن و ۰/۴۷ درصد اتیل بنزن از رآکتور خارج می‌شود. در این رآکتور مقدار کمی کربن نیز تولید می‌شود که روی سطح کاتالیزور نشسته و از فعالیت آن می‌کاهد. به همین دلیل کاتالیزور در رآکتوری در مجاور رآکتور پیش گفته بکمک هوای داغ بازیابی می‌شود. میزان گردش کاتالیزور بین دو رآکتور به مقدار کربنی که روی سطح کاتالیزور نشسته است بستگی دارد. مخلوط خروجی از رآکتور به ترتیب به برج جداسازی اتیلن و برج جداسازی اتیل بنزن فرستاده می‌شود. مخلوط خروجی از برج جداسازی اتیل بنزن شامل ۲۳/۵ درصد ترانس ــ استیلبن، ۰/۰۶ درصد اتیل بنزن و ۷۶/۵ درصد استیرن به برج جداسازی استیرن فرستاده می‌شود. در این برج استیرن با خلوص ۹۹/۸۵ درصد وزنی تولید شده و در مخزنی ذخیره می‌شود. به برج تخلیص استیرن و همچنین به مخزن ذخیره استیرن به ترتیب مقداری «نیتروزو ــ دی فنیل آمین» و « ترشری ــ بوتیل ــ کاتکول» بعنوان بازدارنده پلیمر شدن استیرن اضافه می‌شود.

آلیاژهای به کار رفته در واحدهای صنعتی

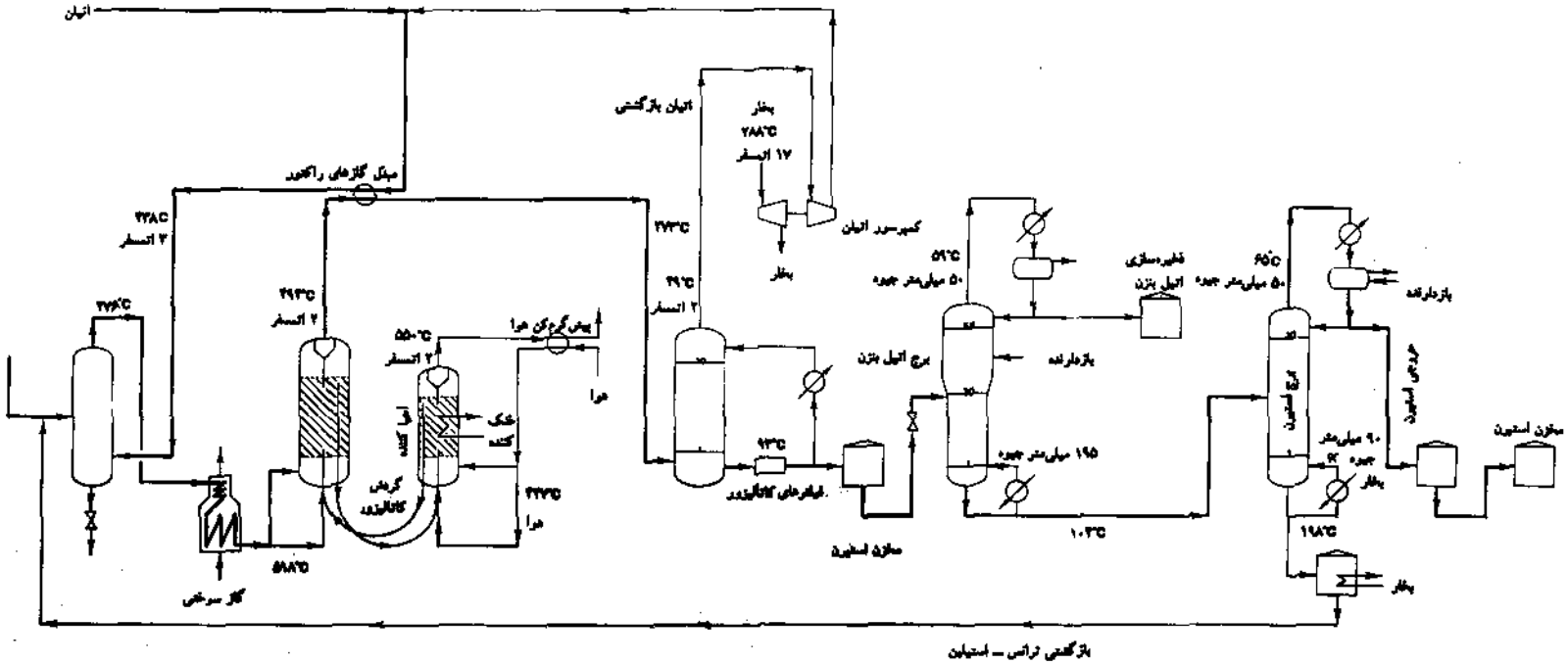
با توجه به عدم مواد خورنده در واحدهای تولید کننده استیلبن و استیرن می‌توان کلیه وسائل و لوله‌ها بجز قسمتهایی که در دمای بالا کار میکنند را از فولاد معمولی ساخت. این قسمتها شامل مبدل‌های حرارتی و سیکلونها می‌شود که باید آنها را از فولاد ضدزنگ ساخت. جدار رآکتورها را معمولاً از آجر نسوز پوشش می‌دهند و بهمین دلیل است که باید خروجی رآکتورها به سیکلونها مجهز باشد تا از خروج ذرات ریز کنده شده از آجرهای مذکور و همچنین ذرات ریز کاتالیزور توسط سیال خروجی جلوگیری شود.

جدول شماره (۱) ــ نتایج بدست آمده از تولید آزمایشگاهی استیرن از طریق اکسایش تولوئن

شماره	دما (°C)	فشار atm	راکتور: طول cm	راکتور: قطر cm	راکتور: جنس	مقدار کاتالیزور gr	کاتالیزور	درصد تبدیل	زمان ماند sec	خوراک: نام	خوراک: نسبت مولی	محصول: نام	محصول: درصد مولی
۱	۶۰۰	۱	۳۰	۱۰	S.S.	۱۹/۷	۲۰ درصد PbO روی پایه آلومینا منیزیم	۴۱/۲		تولوئن بخار آب	۱ ۲	استیلبن بنزن بی‌بنزیل انیدرید کربنیک	۲۷/۶ ۱۱/۰ ۰/۷ ۰/۶
۲	۵۹۵	۱	۵۳۵	۳۸	S.S.		۱۰ درصد PbO روی پایه $PbAl_{12}O_{19}$	۲۷/۶	۱/۴	تولوئن هوا نیتروژن بخار آب	۱ ۱/۵۷ ۱/۳۷ ۵/۶۷	استیلبن بنزن بی‌بنزیل انیدرید کربنیک	۱۹ ۶/۵ ۰/۶ ۱/۰
۳	۴۹۵	۱	۷۶۰	۱۲	S.S.		۰/۷۵ درصد K_2O ــ ۲۰ درصد WO_3 روی پایه سیلیکاآلومینا	۷۳/۸	۱/۲۴	ترانس استیلبن اتیلن	۱ ۵	استیرن	۷۳/۱


خروج گازهای بی اثر
(عمدتاً N_2)
۴۲°C
ترولون
خوراک ترولون
۱۷۳°C
CO_2
CO_2
میزه (کندانسور)
برجهای ملح کربن
بخار ملح
ذخیره‌سازی بنزن
خوردهی بنزن
بخار
برج سپس استیلین
د بی‌بنزیل
کولر بنزن
۲۰۱°C
هوا
۵۰۲°C
۲۲ اتمسفر
۹۵۲°C
پیش‌گرم‌کن هوا
۱/۲ اتمسفر
۲۸۲°C
۱۷ اتمسفر
۵۰۰°C
۱/۲ اتمسفر
خوراک آب بویلر
بخار
۲۲ اتمسفر
گرمای کاتالیزور
۱۸۲°C
۲۲۰ میلی‌متر جیوه
۱۱۵°C
آب هرز
۹۶°C
۱۲۳°C
۵۲°C
۱۰۰ میلی‌متر جیوه
۱۸۲°C
۲۰ میلی‌متر جیوه
۱۵۰ میلی‌متر جیوه
۲۲۰°C
۱۲۳°C
۱۰۰ میلی‌متر جیوه
۲۲۲°C
استیلین
کمپرسور هوا
هوای پرای احیاء
ذخیره‌سازی ترولون
کمپرسور هوا یا توربین بخار
بدا کننده

شکل ۲



دستگاه خنک‌کن اسکرابر تصفیه استیرن اتیل کننده کاتالیزور راکتور استیرن ایر گرم‌کن بخار بخار کننده استیلن

شکل ۲